

Аморфизация и полиморфный переход бора, стимулированные высокими динамическими давлениями

А. М. Молодец¹⁾, А. А. Гольшев

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2018 г.

После переработки 13 августа 2018 г.

Исследованы структурные превращения поликристаллического бора в условиях ступенчатого ударного сжатия мегабарного диапазона давлений. Проведены ударноволновые эксперименты по сжатию и последующему сохранению поликристаллических образцов β -ромбоэдрического бора β -V₁₀₆. Рассчитаны термодинамические состояния бора в условиях выполненных экспериментов. Согласно расчетам, величина максимальных давлений в образцах составляла 115 ГПа. Выполнена рентгеновская дифрактометрия сохраненных образцов бора. Показано, что в результате динамического сжатия поликристаллического β -V₁₀₆ до 115 ГПа происходит его частичная аморфизация и превращение в тетрагональную модификацию бора T-V₁₉₂.

DOI: 10.1134/S0370274X18180121

1. Введение. Как хорошо известно, твердая фаза бора существует в форме нескольких кристаллических модификаций, а также в аморфном и стеклообразном состоянии. При изменении температур и давлений модификации бора испытывают многочисленные взаимные превращения (см. [1–3] и ссылки в них). В частности, при статическом сжатии выше 10 ГПа и нагреве до 2280 К ромбоэдрический бор β -V₁₀₆ превращается в тетрагональную фазу T-V₁₉₂ [1]. Аморфный бор при атмосферном давлении превращается в ромбоэдрический бор β -V₁₂ или в ромбоэдрический бор β -V₁₀₆, а при повышенной до 1400 К температуре может превращаться в тетрагональный бор T-V₅₂ [2]. Наоборот, при мегабарных давлениях и комнатной температуре происходит аморфизация ромбоэдрического бора β -V₁₀₆ [3].

Физико-химические превращения бора при высоких динамических давлениях и температурах исследованы в меньшей степени, чем при статических. В контексте данной работы отметим работу [4]. В [4] измерена эволюция электропроводности бора при ударном сжатии и на основе полученных результатов сделано предположение о том, что при мегабарных давлениях ударноволнового нагружения поликристаллический бор также испытывает аморфизацию. Цель представляемой статьи заключалась в экспериментальном подтверждении этого предположения путем дифрактометрического изучения образцов, испытывавших сильное ударноволновое воздействие.

2. Материал, образцы и методика эксперимента. Ударному нагружению подвергались порошки, изготовленные механическим измельчением поликристаллических образцов β -ромбоэдрического бора β -V₁₀₆. Измельчение осуществлялось следующим способом. Сантиметровые частицы поликристаллического бора помещались в конверт из медной фольги и затем дробились вручную. Такой способ гарантировал минимальное загрязнение получаемого порошка. Возможное загрязнение частицами меди, если и имело место, то оказывалось за пределами чувствительности рентгеноструктурного анализа. Исходные образцы ромбоэдрического бора β -V₁₀₆ (производитель Alfa Aesar) чистотой 99.5% содержали следующие примеси: Al-0.017%, Fe-0.05%, Mn-0.01%, Si-0.05%, C-0.292%, N-0.001%, O-0.076%. Начальная плотность частиц порошка поликристаллического бора составляла $\rho_0 = 2.25(5)$ г/см³. Начальная плотность порошкообразного образца составляла $\rho_{00} = 1.25(5)$ г/см³. Основная фракция порошка состояла из частиц размером $\delta \sim 0.02$ мм.

Сохранение образцов проводилось с использованием техники и ампул сохранения из [5], которые обеспечивают цикл ступенчатого ударного сжатия и разгрузки исследуемых образцов. На рисунке 1а представлена схема ударноволнового нагружения и последующего сохранения образцов. Ударноволновое нагружение экспериментальной сборки осуществлялось ударом металлического (нержавеющая сталь 18–10) ударника 1 толщиной 3.5 мм, разогнанного до скорости $W_0 = 2.6(1)$ км/с продуктами взрыва заря-

¹⁾e-mail: molodets@icp.ac.ru

да взрывчатого вещества, аналогично [4, 5]. Образец 2 помещался между двумя вольфрамовыми дисками 3 толщиной 1.4 мм и диаметром 24 мм. Толщина порошкообразного образца составляла ~ 1 мм. Полученная “слойка” вставлялась в специальное углубление в ампуле сохранения 4 так, чтобы толщина крышки (закрывающего слоя со стороны удара) ампулы составляла 5 мм. Толщина дна и диаметр ампулы сохранения составляли ~ 35 и 50 мм. Ампула сохранения вставлялась в охранный стальной кольцо 5.

Соотношение геометрических размеров ударника и образца обеспечивало одномерные условия нагружения в ударноволновом импульсе. Однократная ударная волна, генерируемая ударником в крышке ампулы сохранения, в дальнейшем превращалась в ступенчатый профиль – серию последовательных ударных волн. Такой режим ступенчатого ударного сжатия обусловлен реверберацией волн сжатия между границами раздела материалов с различными динамическими жесткостями. Прохождение ступенчатого профиля через порошкообразный образец сопровождается осциллирующим характером нагрузки монолитных частиц порошка. Эти осцилляции обусловлены реверберацией волн сжатия и разгрузки внутри отдельных монолитных частиц.

Отмеченные особенности динамического нагружения порошкообразного образца в схеме рис. 1а и термодинамическая история нагружения моделировались в рамках одномерного гидрочода [6], опирающегося на разработанные ранее уравнения состояния материалов экспериментальной сборки: монолитного β -ромбоэдрического бора из [4], меди и вольфрама из [7], нержавеющей стали из [8]. Порошкообразный образец бора (см. рис. 1b), состоящий из трехмерных частиц, моделировался набором пластин (см. рис. 1с) толщиной δ , разделенных промежутками шириной $\gamma = \delta(p - 1)$, где $p = \rho_0/\rho_{00}$ [9]²⁾.

На рисунке 2а показан модельный профиль давления в частице-пластине слоистого образца бора в условиях эксперимента по схеме рис. 1. Этот профиль демонстрирует ступенчатый и осциллирующий характер сжатия частиц порошкообразного образца в экспериментах. Модельный профиль давления на рис. 2а имеет своим прототипом реальные волновые взаимодействия в трехмерных частицах, и поэтому в первом приближении может служить реалистической оценкой термодинамической истории нагруже-

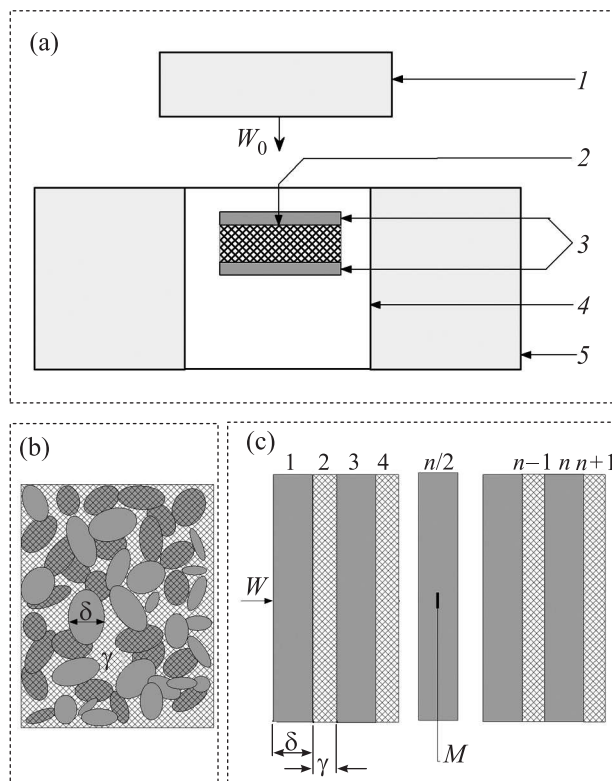


Рис. 1. Постановка экспериментов по ударноволновому нагружению и сохранению образцов (а), схема трехмерного порошкообразного образца (b) и его пластинчатая модель (с). (а) – 1 – стальной пластинчатый ударник, имеющий скоростью W_0 2 – образец; 3 – вольфрамовые наковальни; 4 – медная ампула сохранения; 5 – стальное охранный кольцо. (b) – δ – преимущественный линейный размер трехмерной частицы; γ – наполнитель, в котором находятся частицы (в данном случае вакуум). (с) – 1, 3, 5, ..., n – двумерные частицы-слои толщиной δ ; 2, 4, 6, ..., $n + 1$ – слои материала наполнителя с начальной толщиной $\gamma = \delta(p - 1)$; M – маркер, указывающий частицу слоя, для которой выводятся профили ее термодинамических параметров – давления $P(t)$, температуры $T(t)$ в зависимости от времени t ; W – направление удара

ния монолитных частиц порошкообразного образца исследуемого материала.

На рисунке 2b представлена расчетная фазовая траектория 1 для частиц бора в экспериментах, на фоне фазовой диаграммы бора из [10]. Как видно, максимальные давления достигали $P_m \sim 115$ ГПа. При этом фазовая траектория многократно пересекает линии равновесия β -B₁₀₆ \leftrightarrow α -B₁₂ и α -B₁₂ \leftrightarrow γ -B₂₈. Пересечение линии равновесия γ -B₂₈ \leftrightarrow α -Ga происходит однократно. Максимальная температура достигала величины $T_m \sim 1100$ К, остаточная температура частиц бора составляла $T_r \sim 800$ К.

²⁾В [9] допущена опечатка в значении коэффициента C_2 для молибдена из табл. 1: вместо неправильной цифры $C_2 = 516.620$ следует использовать значение $C_2 = 5156.620$.

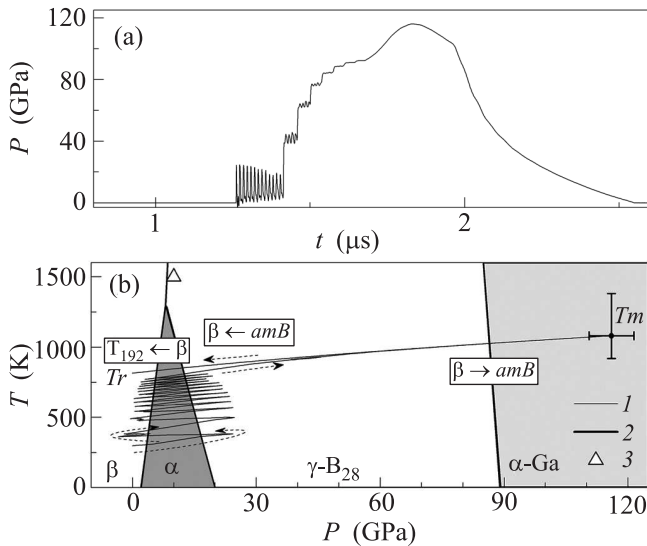


Рис. 2. Зависимость давления P от времени t (профиль давления) нагружающего импульса сжатия (а) и фазовая траектория ступенчатого ударного сжатия бора до давлений 115 ГПа и температур 1100 К на фазовой диаграмме бора из [10] в координатах давление P температура T (б). (б) – 1 – расчетная траектория ступенчатого ударного сжатия до максимальных значений P_m и T_m и разгрузки до температуры T_r ; 2 – линии равновесия кристаллических модификаций бора из [10]; 3 – область превращения β -B₁₀₆ \rightarrow T-B₁₉₂ из [1]. Греческими буквами обозначены, в соответствии с [10], аллотропные модификации бора: ромбоэдрический β -B₁₀₆, ромбоэдрический α -B₁₂, ромбический γ -B₂₈ и металлический α -Ga. Горизонтальными стрелками обозначен предполагаемый маршрут структурных изменений бора в ударноволновом цикле сжатие-разгрузка. Пунктирными стрелками на рис. 2б указаны направления изменения давления в соответствии с эволюцией давления на рис. 2а

Отметим, что помимо упрощающего представления формы частиц, в расчетах не учитывались возможные фазовые превращения при пересечении фазовыми траекториями линий равновесия аллотропных модификаций бора на рис. 2б. Однако основная погрешность в расчетах температуры и давления определяется погрешностью скорости ударника $W_0 = 2.6(1) \text{ км/с} \sim \pm 10\%$ и приближенной формулы учета электронной составляющей свободной энергии в [4] для температуры $\sim +20\%$. Общая погрешность расчетов оценивается на уровне $\pm 5 \text{ ГПа}$ для максимального давления и $-100 \text{ К}, +300 \text{ К}$ для максимальной температуры и указана крестом на рис. 2б.

Отметим также фактор неравновесного разогрева образца при ударноволновом нагружении, который не предусматривается используемой математи-

ческой моделью. Речь идет о взаимных соударениях реальных трехмерных частиц порошкообразного образца, заведомо сопровождающихся их трехмерной пластической деформацией, разрушением, образованием кумулятивных струй и т.д. Все эти процессы с необходимостью приводят к дополнительным локальным разогревам образца. Поэтому верхняя граница температуры на рис. 2б является заниженной. Получение оценки этой части неравновесного разогрева в виде цифры в настоящее время затруднительно. Поэтому в дальнейшем максимальные температуры указываются в виде $T_m \sim 1000\text{--}1400 \text{ К}$.

Извлеченная из охранного кольца ампулы сохранения обрабатывалась на токарном станке так, чтобы обеспечить доступ к образцу. Образец бора после ударноволнового нагружения вручную измельчался для исследования на рентгеновском дифрактометре. Спектроскопический анализ образцов проводился в АЦКП ИПХФ (Аналитическом центре коллективного пользования Института проблем химической физики) РАН. При этом рентгеновская дифрактометрия осуществлялась на приборе ДРОН-ЗМ с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения с длиной волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение. На рисунке 3 показаны дифрактограммы образцов кристаллического бора, сохраненных после ударноволнового нагружения (а) и в исходном состоянии (б). Сопоставление этих дифрактограмм позволяет заключить, что ударноволновая обработка приводит к кардинальным изменениям кристаллической структуры бора. Обсудим эти изменения детальнее.

Заметим предварительно, что интенсивные узкие пики, отмеченные на рис. 3 вертикалями 1 и 2, обусловлены частицами меди и частицами вольфрама, попавшими в образец во время ударноволновой обработки. Остальные пики на дифрактограмме (а) могут принадлежать как новым фазам бора, так и боридам меди или вольфрама. Проанализируем дифрактограмму (а) отдельно в диапазоне $10^\circ < \theta < 35^\circ$ (см. рис. 4) и в диапазоне $30^\circ < \theta < 80^\circ$ (см. рис. 5).

Отметим, что в области углов $10^\circ\text{--}35^\circ$ дифрактограмма (а) на рис. 4 не содержит рефлексов, совпадающих с рефлексами борида вольфрама WB_4 из [11] или борида меди CuV_{24} из [12]. Таким образом, все рефлексы дифрактограммы (а) на рис. 4 принадлежат бору, испытывавшему ударноволновое воздействие. Сравнивая эту дифрактограмму с дифрактограммой (б) исходного образца, отметим, что интенсивность большинства пиков исходного образца бора уменьшается вплоть до полного исчезновения. Во-вторых, появляются новые пики, свидетельствующие о необ-

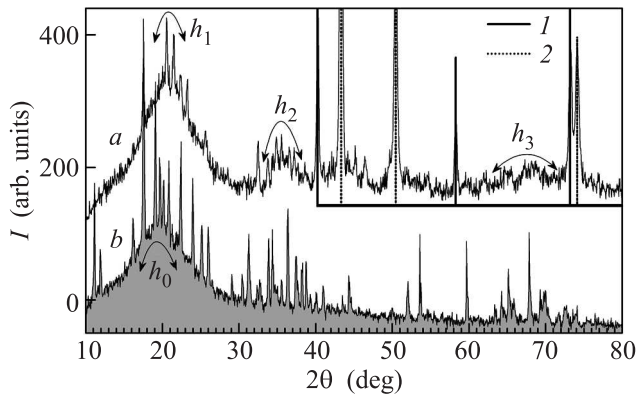


Рис. 3. Дифрактограммы образцов порошкообразного бора после ударного нагружения до 115 ГПа (а) и в исходном (до нагружения) состоянии (б). 1 – местоположение дифракционных пиков частиц вольфрама; 2 – местоположение дифракционных пиков частиц меди. Изогнутыми стрелками отмечены галообразные рефлексы h_0 - h_3 на дифрактограммах

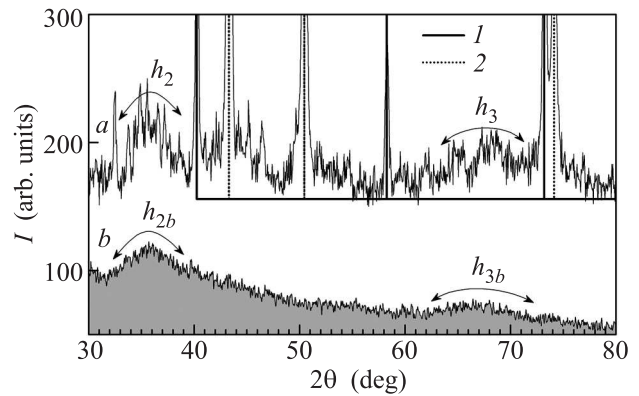


Рис. 5. Дифрактограммы образцов порошкообразного бора (а) рис. 3 в сравнении с дифрактограммой аморфного бора (б). h_2, h_3 – галообразные рефлексы сохраненного образца бора, h_{2b}, h_{3b} – галообразные рефлексы аморфного бора; 1 – местоположение дифракционных пиков вольфрама, 2 – местоположение дифракционных пиков меди

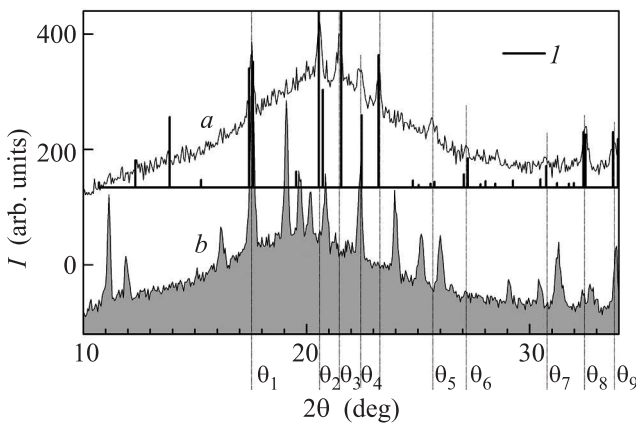


Рис. 4. Дифрактограмма образцов бора (а) и (б) рис. 3 в диапазоне брэгговских углов $10^\circ - 35^\circ$. 1 – местоположения дифракционных максимумов тетрагональной модификации бора Т- V_{192} из [13, 14]; $\theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9$ – местоположения новых дифракционных пиков в сохраненных образцах бора

ратимом полиморфном превращении бора при ударном сжатии. Наконец, заметим, что местоположение большинства новых пиков (см. значения брэгговских углов $\theta_1 - \theta_9$ на рис. 4) совпадает с местоположением пиков для тетрагональной модификации бора Т- V_{192} из [13, 14]. Эти факты вместе с расчетными результатами позволяют сделать вывод о том, что ударноволновое нагружение поликристаллического β -бора мегабарными динамическими давлениями до 115(5) ГПа и температур до $\sim 1000-1400$ К приводит к превращению ромбоэдрического β -бора в тетрагональную модификацию бора Т- V_{192} .

Обсудим далее галообразные рефлексы дифрактограммы образцов бора. Дифрактограмма сохраненного образца (а) на рис. 3, помимо исходного гало $h_1 \sim h_0$ содержит два новых широких гало h_2 и h_3 , характерных для аморфного состояния. Этот участок дифрактограммы сопоставлен с фрагментом дифрактограммы, не подвергавшегося нагружению аморфного бора в диапазоне $30^\circ < \theta < 80^\circ$ на рис. 5. Как видно, местоположение и ширина гало h_2 и h_3 дифрактограммы (а) совпадает с аналогичными характеристиками h_{2b} и h_{3b} дифрактограммы (б) аморфного бора. Этот факт позволяет заключить, что в результате динамического сжатия кристаллического β -ромбоэдрического бора до давлений ~ 115 ГПа и температур $\sim 1000-1400$ К происходит его частичная аморфизация.

Рассмотрим возможный маршрут превращения поликристаллического β -бора в тетрагональный бор Т- V_{192} при ступенчатом ударном сжатии и последующей разгрузке (см. рис. 2b). Можно предположить, что на начальном участке фазовой траектории 1 ромбоэдрический бор β - V_{106} остается в метастабильном состоянии не только при многократном пересечении линий равновесия β - $V_{106} \leftrightarrow \alpha$ - V_{12} и α - $V_{12} \leftrightarrow \gamma$ - V_{28} , но и в области существования ромбического бора γ - V_{28} . Однако в области давлений 90–115 ГПа и температур $\sim T_m$ по аналогии с [3] происходит аморфизация β - $V_{106} \rightarrow am$ В. Затем в волне разгрузки при давлениях 20–30 ГПа и температурах $\sim T_r$ часть аморфного бора превращается (аналогично [2]) в β - V_{106} и, наконец, по аналогии с [1], при давлениях 10 ГПа и температурах $\sim T_r$ (см. треугольник на рис. 2b) про-

исходит последовательное превращение β -V₁₀₆ → T-V₁₉₂. Очевидно, рассмотренный маршрут превращений бора носит преимущественно умозрительный характер. Однако состоятельность этого предположения может быть проверена экспериментально путем вариации максимальных давлений и температур ступенчатого ударного сжатия.

В заключение отметим, что в соответствии с рис. 2а, б состояние бора находилось в высокотемпературной области существования фазы γ -V₂₈ почти половину времени динамического сжатия. Поэтому можно было ожидать, что на фоне относительно больших времен и больших энергий ударного сжатия произойдет переход фазы β -V₁₀₆ в фазу γ -V₂₈. Однако в пределах чувствительности используемого прибора рефлекс ромбического γ -V₂₈ бора [10, 15] на дифрактограммах сохраненных образцов не обнаружены. Этот факт может характеризовать устойчивость фазы β -V₁₀₆ не только при статических, но и при динамических давлениях.

4. Заключение. Проведены эксперименты по нагружению и последующему сохранению порошкообразных образцов поликристаллических образцов β -ромбоэдрического бора β -V₁₀₆ в условиях высоких давлений ступенчатого ударного сжатия.

Получены расчетные данные об изменении давления и температуры β -ромбоэдрического бора β -V₁₀₆ в условиях ступенчатого ударного сжатия в диапазоне давлений до 115 ГПа и температур до ~1000–1400 К.

Показано, что в результате динамического сжатия кристаллического β -ромбоэдрического бора β -V₁₀₆ до давлений 115 ГПа и температур ~800–1400 К наряду с частичной аморфизацией происходит превращение β -ромбоэдрического бора β -V₁₀₆ в тетрагональную модификацию T-V₁₉₂.

Работа выполнена в рамках Государственного задания # 0089-2014-0016 с использованием оборудования уникальной научной установки “Экспериментальный взрывной стенд” и АЦКП ИПХФ РАН.

1. Y. Z. Ma, C. T. Prewitt, G. T. Zou, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. B* **67**, 174116 (2003).
2. O. O. Kurakevych, Y. Le Godec, T. Hammouda, and C. Goujon, *High Pressure Research* **32**, 30 (2012).
3. D. N. Sanz, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 245501 (2002).
4. А. М. Молодец, А. А. Гольшев, Д. В. Шахрай, В. В. Ким, *ФТТ* **59**, 1399 (2017).
5. А. М. Молодец, А. А. Гольшев, *ЖЭТФ* **153**, 930 (2018).
6. В. В. Ким, А. А. Гольшев, Д. В. Шахрай, А. М. Молодец, *Труды XI Междунар. конф. “Забабахинские научные чтения”*, Снежинск (2012); <http://www.vniitf.ru/images/zst/2012/s6/6-24.pdf>.
7. А. А. Гольшев, В. В. Ким, А. Н. Емельянов, А. М. Молодец, *Прикладная механика и техническая физика* **56**, 92 (2015).
8. А. М. Молодец, *ФТТ* **57**, 1992 (2015).
9. А. М. Молодец, В. В. Ким, А. Н. Емельянов, *ЖТФ* **84**, 82 (2014).
10. A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, and V. L. Solozhenko, *Nature* **457**, 863 (2009).
11. A. T. Lech, C. L. Turner, R. Mohammadi, S. H. Tolbert, and R. B. Kanera, *PNAS* **112**, 3223 (2015).
12. I. Higashi, Y. Takahashi, and T. Atoda, *Journal of the Less-Common Metals* **31**, 199 (1974).
13. M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper, and K. Ploog, *J. Solid State Chem.* **28**, 289 (1979).
14. А. А. Куракевич, *Сверхтвердые материалы* **3**, 3 (2009).
15. R. H. Wentorf, Jr. *Science* **147**(3653), 49 (1965).